

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-206914

出 願 人

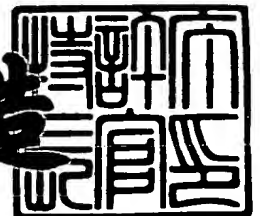
Applicant(s):

株式会社オハラ

2001年 4月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3035120

【書類名】 特許願

【整理番号】 F418

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C03C 10/00

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県相模原市小山 1 丁目 1 5 番 3 0 号 株式会社オハラ内

    【氏名】 南川 弘行

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県相模原市小山 1 丁目 1 5 番 3 0 号 株式会社オハラ内

    【氏名】 大原 和夫

【特許出願人】

    【識別番号】 000128784

    【住所又は居所】 神奈川県相模原市小山 1 丁目 1 5 番 3 0 号

    【氏名又は名称】 株式会社オハラ

    【代表者】 油谷 純正

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 002451

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 低膨張透明結晶化ガラス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1530℃以下の熔融温度で得られる原ガラスを熱処理することにより得られる結晶化ガラスであって、100～300℃における線熱膨張係数 ( $\alpha$ ) が  $+10 \times 10^{-7} \sim +35 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  の範囲にあり、80%光線透過波長 (T80) が600nm以下であることを特徴とする低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 2】 主結晶として  $\beta$ -石英又は  $\beta$ -石英固溶体を含有することを特徴とする、請求項 1 記載の低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 3】 酸化物基準の質量%で、1.5～3.5%の  $\text{Li}_2\text{O}$  を含有することを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 4】 リチウムイオン溶出量が  $0.0050 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  未満であることを特徴とする、請求項 1～3 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 5】 酸化物基準の質量%で、3～6%の  $\text{TiO}_2$  を含有することを特徴とする、請求項 1～4 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 6】 酸化物基準の質量%で、RO (但し、RはMg、Ca、Sr、Ba又はZn) 成分中、0.5%以上の成分を3種類以上含有することを特徴とする、請求項 1～5 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 7】 酸化物基準の質量%で、RO成分中、ZnO成分を最も多く含有することを特徴とする、請求項 1～6 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 8】 酸化物基準の質量%で、RO成分の合計量を3.5%以上含有することを特徴とする、請求項 1～7 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 9】 酸化物基準の質量%で、R'O (但し、R'はMg、Ca、Ba又はSr) 成分の合計量を3～13%含有することを特徴とする、請求項 1～8 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 1 0】 酸化物基準の質量%で、 $\text{SiO}_2$  50～65%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  20～30%、 $\text{MgO}$  0.5～2%、 $\text{CaO}$  0.5～2%、 $\text{SrO}$  0～10%、 $\text{BaO}$  1～5%、 $\text{ZnO}$  0.5～15%、 $\text{Li}_2\text{O}$  1.5～3.5%、 $\text{TiO}_2$  3～6%、 $\text{ZrO}_2$  1～5%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0～5%、 $\text{La}_2\text{O}_3$  0～5%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  0～5%、 $\text{As}_2\text{O}_3$  および/または  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0～2%の組成を含有することを特徴とする、低膨張透明結晶化ガラス。

【請求項 1 1】 酸化物基準の質量%で、 $\text{SiO}_2$  50～65%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  20～30%、 $\text{MgO}$  0.5～2%、 $\text{CaO}$  0.5～2%、 $\text{SrO}$  0～10%、 $\text{BaO}$  1～5%、 $\text{ZnO}$  0.5～15%、 $\text{Li}_2\text{O}$  1.5～3.5%、 $\text{TiO}_2$  3～6%、 $\text{ZrO}_2$  1～5%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0～5%、 $\text{La}_2\text{O}_3$  0～5%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  0～5%、 $\text{As}_2\text{O}_3$  および/または  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0～2%の組成を含有するガラス原料を1530℃以下で熔融し、その後冷却して得た原ガラスを熱処理することによりβ-石英又はβ-石英固溶体結晶を析出させることを特徴とする、結晶化ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低膨張性及び透明性を有する、低膨張透明結晶化ガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、低膨張透明結晶化ガラスとしては、結晶核形成剤を含有する $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Li}_2\text{O}$ 系組成をベースとした原ガラスを熔融し、熱処理することにより得られるものが幾つか知られている。

【0003】

例えば米国特許第3499773号公報には、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ の一種以上を核剤として含有し、任意の少量の $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 等の成分を添加し得る $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Li}_2\text{O}$ 系原ガラスから得られる、選択的に不透明部分を与えた低膨張透明結晶化ガラスが開示されている。ここに開示された結晶化ガラスの製造において、熔融温度は1537～1593℃（実施例1：2800～2900°F）であった。また、米国特許第4341543号公報には、 $\text{TiO}_2$ 及び $\text{ZrO}_2$ を核剤として含有する $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2$

$\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系原ガラスから得られる透明結晶化ガラスが開示されている。ここに開示された結晶化ガラスの製造において、熔融温度は1650℃であった。

【0004】

しかし、これらの公報明細書中に記載された結晶化ガラスは、原ガラスの熔融には比較的高温を必要とし、光学的均質性に優れた結晶化ガラスを量産しがたい欠点がある。

【0005】

米国特許第3681102号公報では、スピネル結晶を主結晶相とした $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系の結晶化ガラスであって線熱膨張係数 $\alpha = 25 \times 10^{-7} \sim 40 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の透明結晶化ガラスを1650～1800℃の熔融温度で得ている。また、特開平11-335139号公報では、同じくスピネル結晶を主結晶相とした $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系の結晶化ガラスであって線熱膨張係数 $\alpha = 33 \times 10^{-7} \sim 40 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の透明結晶化ガラスを1600～1625℃の熔融温度で得ている。しかし、これらの結晶化ガラスは、原ガラスの熔融温度が1600℃以上と高いことに加えて、非常に硬い結晶として知られているガーナイト $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ を含むため、研磨加工性に問題があった。

【0006】

更に、比較的低温の熔解温度で、低膨張の結晶化ガラスを得た文献として、特開平10-321759号公報、特開平10-321760号公報があるが、これらに記載された結晶化ガラスは全て白色結晶化ガラスであって、透明な結晶化ガラスは得られていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

最近、低膨張透明結晶化ガラスに対して、ますます高度な諸特性が要求されつつある。

(1) 原ガラスの熔融清澄が容易であって、そのため材料中に脈理、泡および異物（インクルージョン）等を含みせず、高度の光学的均質性を有すること。

(2) 析出結晶が微細であり、材料の透明性、特に可視光領域における光線透過率に優れていること。

(3) 材料中にアルカリイオン、特に $\text{Na}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_2\text{O}$ 成分を含有すると、使用の際、各種処理工程中でこれらのイオンが拡散して特性が変化し、トラブルが生ずるため実質的に $\text{Na}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_2\text{O}$ 成分を含有しないこと。

(4) 一般に低膨張透明結晶化ガラスは、その必要特性を得るために、比較的高い割合の $\text{SiO}_2$ 成分を含み、その結果、 $1600^\circ\text{C}$ 以上の比較的高い熔融温度が必要となる場合が多い。一方、製造工程の設計及び品質の管理上、熔融温度は低い方が好ましい。

#### 【0008】

すなわち、本発明の目的は、従来技術に見られる前記諸欠点を改善し、更に、これらを満たす結晶化ガラスの熔融温度は高温になり易いとの両者の矛盾を解消して、比較的低温の熔融温度、具体的には $1530^\circ\text{C}$ 以下熔融温度で得られる、低膨張透明結晶化ガラスを提供することにある。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記目的を達成するために種々の試験研究を重ねた結果、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ を核形成剤とした $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ 系原ガラスから、特定範囲量の $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 又は $\text{ZnO}$ 成分を共存させることにより、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ における線熱膨張係数( $\alpha$ )が $+10 \times 10^{-7} \sim +35 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の範囲にあり、原ガラスを熔融温度 $1530^\circ\text{C}$ 以下の低温で製造できるため光学均質性に一層優れ、その上、80%光線透過波長( $T_{80}$ )が $600\text{nm}$ 以下と透明性が改善された低膨張透明結晶化ガラスが得られることを見だし、本発明をなすにいたった。

#### 【0010】

すなわち、請求項1に記載の発明は、 $1530^\circ\text{C}$ 以下の熔融温度で得られる原ガラスを熱処理することにより得られる結晶化ガラスであって、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ における線熱膨張係数( $\alpha$ )が $+10 \times 10^{-7} \sim +35 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の範囲にあり、80%光線透過波長( $T_{80}$ )が $600\text{nm}$ 以下であることを特徴とする低膨張透明結晶化ガラスであり、

請求項2に記載の発明は、主結晶として $\beta$ -石英又は $\beta$ -石英固溶体を含有することを特徴とする、請求項1記載の低膨張透明結晶化ガラスであり、

請求項 3 に記載の発明は、酸化物基準の質量%で、1.5～3.5%の $\text{Li}_2\text{O}$ を含有することを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の低膨張透明結晶化ガラスであり、

請求項 4 に記載の発明は、リチウムイオン溶出量が $0.0050\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満であることを特徴とする、請求項 1～3 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラスであり、

請求項 5 に記載の発明は、酸化物基準の質量%で、3～6%の $\text{TiO}_2$ を含有することを特徴とする、請求項 1～4 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラスであり、

請求項 6 に記載の発明は、酸化物基準の質量%で、 $\text{RO}$ （但し、 $\text{R}$ は $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 又は $\text{Zn}$ ）成分中、0.5%以上の成分を3種類以上含有することを特徴とする、請求項 1～5 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラスであり、

請求項 7 に記載の発明は、酸化物基準の質量%で、 $\text{RO}$ 成分中、 $\text{ZnO}$ 成分を最も多く含有することを特徴とする、請求項 1～6 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラスであり、

請求項 8 に記載の発明は、酸化物基準の質量%で、 $\text{RO}$ 成分の合計量を3.5%以上含有することを特徴とする、請求項 1～7 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラスであり、

請求項 9 に記載の発明は、酸化物基準の質量%で、 $\text{R}'\text{O}$ （但し、 $\text{R}'$ は $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$ 又は $\text{Sr}$ ）成分の合計量を3～13%含有することを特徴とする、請求項 1～8 のうちいずれか一項記載の低膨張透明結晶化ガラスであり、

請求項 10 に記載の発明は、酸化物基準の質量%で、 $\text{SiO}_2$  50～65%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  20～30%、 $\text{MgO}$  0.5～2%、 $\text{CaO}$  0.5～2%、 $\text{SrO}$  0～10%、 $\text{BaO}$  1～5%、 $\text{ZnO}$  0.5～15%、 $\text{Li}_2\text{O}$  1.5～3.5%、 $\text{TiO}_2$  3～6%、 $\text{ZrO}_2$  1～5%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0～5%、 $\text{La}_2\text{O}_3$  0～5%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  0～5%、 $\text{As}_2\text{O}_3$ および/または $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0～2%の組成を含有することを特徴とする、低膨張透明結晶化ガラスであり、

請求項 11 に記載の発明は、酸化物基準の質量%で、 $\text{SiO}_2$  50～65%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$

$3$  20~30%、 $MgO$  0.5~2%、 $CaO$  0.5~2%、 $SrO$  0~10%、 $BaO$  1~5%、 $ZnO$  0.5~15%、 $Li_2O$  1.5~3.5%、 $TiO_2$  3~6%、 $ZrO_2$  1~5%、 $Nb_2O_5$  0~5%、 $La_2O_3$  0~5%、 $Y_2O_3$  0~5%、 $As_2O_3$ および/または $Sb_2O_3$  0~2%の組成を含有するガラス原料を1530℃以下で熔融し、その後冷却して得た原ガラスを熱処理することにより $\beta$ -石英又は $\beta$ -石英固溶体結晶を析出させることを特徴とする、結晶化ガラスの製造方法である。

## 【0011】

初めに、本発明の低膨張透明結晶化ガラスの線熱膨張係数について説明する。シリコン基板に透明結晶化ガラスを直接接合させる場合、透明結晶化ガラスの線熱膨張係数はシリコンと同程度の $\alpha = 30 \times 10^{-7} \sim 35 \times 10^{-7} / ^\circ C$ が好ましく、またアモルファスシリコン薄膜を透明結晶化ガラス基板に蒸着する際は、 $\alpha = 15 \times 10^{-7} \sim 25 \times 10^{-7} / ^\circ C$ が好ましい。そして、合成石英の代替材として半導体分野等で使用される場合、透明結晶化ガラスの線熱膨張係数は $\alpha = 10 \times 10^{-7} \sim 35 \times 10^{-7} / ^\circ C$ 、より好ましくは $\alpha = 10 \times 10^{-7} \sim 25 \times 10^{-7} / ^\circ C$ 、特に好ましくは、 $\alpha = 10 \times 10^{-7} \sim 20 \times 10^{-7} / ^\circ C$ である。

## 【0012】

本発明の低膨張透明結晶化ガラスは、良好な均質性と透明性を有する。80%光線透過波長( $T_{80}$ )が600nm以下であり、より好ましくは580nm以下である。

## 【0013】

ここで、80%光線透過波長( $T_{80}$ )とは、10mmの厚さに両面研磨したサンプルにおける光透過率の波長依存性測定において光透過率80%に対応する最も短波長側の光波長をいう。

## 【0014】

本発明の低膨張透明結晶化ガラスの一態様として、主結晶として $\beta$ -石英又は $\beta$ -石英固溶体を含有することを特徴とする。ここで、上記 $\beta$ -石英固溶体は、 $\beta$ -石英の結晶構造を保ったまま、異種原子が一部置換又は侵入した固溶体結晶をいう。 $\beta$ -石英固溶体には、 $\beta$ -ユークリプタイト( $Li_2O-Al_2O_3-2SiO_2$ )及び、そ



れに、 $MgO$ 、 $ZnO$ 等が一部置換又は侵入した $\beta$ -ユークリプタイト固溶体を含む。

【0015】

本発明の低膨張透明結晶化ガラスの、好ましい組成範囲について説明する。各組成は酸化物基準の質量%で表現する。まず、 $SiO_2$ 成分は、原ガラスの熱処理により、種結晶として $\beta$ -石英及び／又は $\beta$ 石英固溶体を生成する、極めて重要な成分である。結晶化ガラスの結晶粒径の粗大化を防ぎ、良好な透明性を確保するために、 $SiO_2$ 成分は50%以上が好ましい。また、比較的低温条件下で原ガラスの熔融清澄性を確保し、結晶化ガラスの光学的均質性を良好に保つために、65%以下が好ましい。

【0016】

$Al_2O_3$ 成分は、 $\beta$ -石英固溶体の構成成分となると共に、比較的多量にすることによって熔融温度を下げる効果を持つ、極めて重要な成分である。熔融温度を下げる効果を十分に発揮し、且つ、均質で乳白性のない結晶化ガラスを得るために $Al_2O_3$ 成分量は20%以上が好ましく、また、原ガラスの熔融性及び失透性の悪化を防止するために、30%以下が好ましい。

【0017】

本発明の結晶化ガラスにおいて、 $RO$ （但し、 $R$ は $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Ba$ 、 $Sr$ 又は $Zn$ ）成分の含有量及びその成分比は、透明性を損なうことなく、原ガラスの熔融性改善と共に結晶化ガラスの光学的均質性を著しく向上させる点で重要な成分である。上記効果を得るために、 $RO$ 成分の合計量は、3.5%以上が好ましく、6%以上がより好ましく、7%以上が特に好ましい。 $RO$ 成分の合計量としては25%以下が好ましく、20%以下がより好ましく、15%以下が特に好ましい。 $RO$ 成分中、 $ZnO$ 成分が最も重要な成分である。本発明の結晶化ガラスは、 $RO$ の5成分中、 $ZnO$ 成分を最も多く含有することがより好ましい。上記の効果を良好に発現するために、 $ZnO$ 成分の量は、0.5%以上が好ましく、2%以上がより好ましく、3%以上が特に好ましい。ただし、原ガラスの熔融性及び失透性の悪化を防止し結晶化ガラスの光学的均質性を容易に保つために、 $ZnO$ 成分の量は、15%以下が好ましく、13%以下がより好ましく、11%以下が特に好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

本発明の結晶化ガラスは、原ガラスの熔融温度を下げるために、多種類の R O 成分を含有することが好ましい。R O 成分中、0.5%以上の成分を3種類以上含有することが好ましく、0.5%以上の成分を4種類以上含有することがより好ましい。

## 【 0 0 1 9 】

本発明の結晶化ガラスは、同じく原ガラスの熔融温度を下げるために、R' O (但し、R' は Mg、Ca、Ba 又は Sr) 成分の合計量を3%以上含有することが好ましい。また R'' O (但し、R'' は Mg、Ca 又は Ba) の合計量を3%以上含有することが好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

MgO 成分量は、上記効果を良好に得るために0.5%以上が好ましく、また、結晶化ガラスの透明性の劣化を防止するために2%を以下が好ましい。CaO 成分量は、上記効果を良好に得るために0.5%以上が好ましく、また、結晶化ガラスの透明性の劣化を防止するために2%を以下が好ましい。SrO 成分は、10%を越えない範囲で導入することができる。BaO 成分は、上記効果を良好に得るために1%以上が好ましく、また、原ガラスの熔融性及び失透性の悪化を防止し、結晶化ガラスの光学的均質性を容易に保つために、5%以下が好ましい。

## 【 0 0 2 1 】

原ガラスの熔融性及び失透性の悪化を防止し、結晶化ガラスの光学的均質性を容易に保つために、R' O 成分の合計量は、3~13%が好ましく、3~5%又は6~13%がより好ましい。ZnO 量は、0.5~10%が好ましく、0.5~5%又は6~10%がより好ましい。ZnO 量に対する R' O の合計量の比は、0.3~2.0が好ましく、0.30~0.67 又は 0.8~2.0 がより好ましい。

## 【 0 0 2 2 】

Li<sub>2</sub>O 成分は、SiO<sub>2</sub> 及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分とともに  $\beta$ -石英固溶体の構成要素となる重要成分である。Li<sub>2</sub>O 成分量は、原ガラスの熔融性の悪化を防止し、結晶化ガラスの光学的均質性を容易に保ち、又は、所要量の微結晶が析出し易いようにするた

めに、1. 5%以上が好ましい。また、結晶粒径の粗大化を防止し、結晶化ガラスの透明性を良好にするために、 $\text{Li}_2\text{O}$ 成分量は3. 5%以下が好ましく、3. 5%未満がより好ましい。また、アルカリイオンによる各種処理工程でのトラブルを防ぐために、 $\text{Li}_2\text{O}$ 成分量は3. 0%以下が好ましく、3. 0%未満がより好ましく、2. 7%以下が特に好ましい。アルカリ溶出量は低い方が低い方が好ましい。特に、リチウムイオン溶出量は $0. 0050 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満であることが好ましく、 $0. 0045 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満であることがより好ましく、 $0. 0040 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満であることが特に好ましい。

## 【0023】

$\text{TiO}_2$ 成分は、熱膨張係数を調節し、核形成剤としての働きをする重要な成分である。所望の熱膨張係数を得るために、 $\text{TiO}_2$ 成分の量は3%以上が好ましく、3. 5%以上がより好ましい。また、原ガラスの失透性の悪化を防止し、結晶化ガラスの光学的均質性を容易に保ち、透明性を良好にするために、 $\text{TiO}_2$ 成分の量は6%以下が好ましい。

## 【0024】

$\text{ZrO}_2$ 成分は、核形成剤としての働きをする。所望の結晶を生成させるために、 $\text{ZrO}_2$ 成分の量は1%以上が好ましい。また、原ガラスの失透性の悪化を防止し、結晶化ガラスの光学的均質性を容易に保ち、透明性を良好にするために、 $\text{ZrO}_2$ 成分の量は5%以下が好ましい。

## 【0025】

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 成分は、RO成分と共に導入することにより、それぞれ原ガラスの熔融性を改善し、且つ、結晶化ガラスの透明性及び均質性を著しく向上させることを見いだした成分である。ただし、これらの成分の過剰な添加は原ガラスの熔融性を悪化させ、結晶化ガラスの均質性を損なう。したがって、これらの成分は何れも、5%以下が好ましく、3%以下がより好ましい。また、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 成分の合計量も、5%以下が好ましく、3%以下がより好ましい。

## 【0026】

$\text{As}_2\text{O}_3$ 及び／又は $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 成分は、均質な結晶化ガラスを得るため原ガラス熔融の際の澄清剤として添加し得る。これらの成分の合計量は2%以下で十分である。

## 【0027】

なお、上記本発明の結晶化ガラスの、所望の特性を損なわない範囲で、上記以外の成分を添加することができる。例えば、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $F_2$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $SnO_2$ 成分の1種または2種以上を合計で5%まで添加させることができる。ただし、 $P_2O_5$ については、低膨張透明結晶化ガラスの品質を安定して製造するためには含有しない方が好ましい。

## 【0028】

本発明の低膨張結晶化ガラスは、酸化物基準の質量%で、 $SiO_2$  50～65%、 $Al_2O_3$  20～30%、 $MgO$  0.5～2%、 $CaO$  0.5～2%、 $SrO$  0～10%、 $BaO$  1～5%、 $ZnO$  0.5～15%、 $Li_2O$  1.5～3.5%、 $TiO_2$  3～6%、 $ZrO_2$  1～5%、 $Nb_2O_5$  0～5%、 $La_2O_3$  0～5%、 $Y_2O_3$  0～5%、 $As_2O_3$ および/または $Sb_2O_3$  0～2%の組成を含有するガラス原料を1530℃以下で熔融し、その後冷却して得た原ガラスを熱処理することによりβ-石英又はβ-石英固溶体結晶を析出させることにより得ることができる。

## 【0029】

原ガラスからβ-石英又はβ-石英固溶体結晶を析出させる際の熱処理条件としては、680～730℃×2～10時間の核形成熱処理を与えた後、740～790℃×2～10時間の結晶化熱処理の2段階を経ることが好ましい。

## 【0030】

## 【発明の実施の形態】

次に、本発明の低膨張透明結晶化ガラスにかかる好適な実施例について、比較例とともに説明する。

## 【0031】

表1～4に、本発明の結晶化ガラス、及び比較例の結晶化ガラスの、組成、線熱膨張係数(α)、原ガラスの熔融温度、80%光線透過波長( $T_{80}$ )及び原ガラスの熔融性、リチウムイオン溶出量を示した。

## 【0032】

実施例、比較例では、何れも、所定の熔融温度でガラスを熔融し、冷却後の原ガラスを再加熱し、核形成熱処理(条件:700℃×5h)を行った後、結晶化

熱処理（条件：750℃×5h）を施して、実施例1～12、及び比較例1～4の結晶化ガラスを得た。また、核形成熱処理及び結晶化熱処理条件を変えて、実施例13～18の結晶化ガラスを得た。実施例1～18及び比較例1、2の結晶化ガラスでは、何れも、主結晶相として、 $\beta$ -石英固溶体が確認された。比較例3、4の結晶化ガラスでは、主結晶相としてガーナイト（ $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ）が確認された。

## 【0033】

ここで、熔融性の判定は原ガラス作製の際の熔融温度と時間、粘性、脱泡性、清澄性等を肉眼で観察し、総合的に評価したもので、良を○、可を△、不可を×とした。

## 【0034】

リチウムイオン溶出量については、フィルムパックに超純水80ml（室温）とディスク（直径65mmφ×厚さ0.625mm）をパックし、約30℃、3時間保持した後、溶出したリチウムイオンをイオンクロマトグラフィーにより測定することにより算出した。

## 【0035】

表5に、実施例5、12、2の透明結晶化ガラスの各種物性を示した。

## 【0036】

【表 1】

実施例 No. 組成 質量(%)	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	51.7	52.0	51.2	54.0	54.2	51.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.6	25.5	27.5	25.7	25.5	27.5
MgO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5
SrO						
BaO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
CaO	1.3	1.0	1.5	1.0	1.3	2.0
ZnO	10.7	10.5	8.5	8.5	7.7	8.5
Li <sub>2</sub> O	2.2	2.5	2.7	2.5	2.7	2.7
TiO <sub>2</sub>	4.0	4.0	4.1	4.0	4.1	4.1
ZrO <sub>2</sub>	2.0	2.0	2.0	1.8	2.0	2.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
熔融温度(°C)	1500	1500	1500	1520	1500	1500
核形成温度(°C)	700	700	700	700	700	700
結晶化温度(°C)	750	750	750	750	750	750
線熱膨張係数 (10 <sup>-7</sup> /°C) (100~300°C)	30	22	19	28	17	17
80%光線透過波 長 (nm)	440	505	500	460	480	510
熔融性	○	○	○	○	○	○
Li イオン溶出量 (μg/Disk)	0.21	0.23	0.26	0.22	0.25	0.26
Li イオン溶出量 (μg/cm <sup>2</sup> )	0.0031	0.0034	0.0038	0.0033	0.0037	0.0038

【0037】

【表 2】

実施例 No. 組成 質量(%)	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>	53.4	54.0	54.5	54.5	54.0	54.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.6	24.0	24.0	24.0	23.5	24.0
MgO	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0
SrO			2.0	1.5	2.0	2.2
BaO	1.0	1.0	2.0	1.5	2.0	2.0
CaO	1.3	1.3	1.0	1.0	1.5	1.0
ZnO	6.7	6.5	4.0	5.0	4.5	3.8
Li <sub>2</sub> O	2.5	2.7	2.5	2.5	2.7	2.5
TiO <sub>2</sub>	4.0	4.0	4.0	4.0	3.8	4.0
ZrO <sub>2</sub>	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	2.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			2.0		3.0	2.0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				2.0		
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.0	2.0				
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0
熔融温度(°C)	1510	1520	1520	1520	1500	1520
核形成温度(°C)	700	700	700	700	700	700
結晶化温度(°C)	750	750	750	750	750	750
線熱膨張係数 (10 <sup>-7</sup> /°C) (100~300°C)	24	19	19	20	22	20
80%光線透過波 長 (nm)	535	540	580	570	555	585
熔融性	○	○	○	○	○	○
Li イオン溶出量 (μg/Disk)	0.24	0.25	0.23	0.22	0.24	0.23
Li イオン溶出量 (μg/cm <sup>2</sup> )	0.0035	0.0037	0.0034	0.0033	0.0035	0.0034

【 0 0 3 8 】

【表 3】

実施例 No. 組成 質量(%)	13 (1)	14 (2)	15 (3)	16 (5)	17 (8)	18 (12)
SiO <sub>2</sub>	51.7	52.0	51.2	54.2	54.0	54.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.6	25.5	27.5	25.5	24.0	24.0
MgO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
SrO						2.2
BaO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0
CaO	1.3	1.0	1.5	1.3	1.3	1.0
ZnO	10.7	10.5	8.5	7.7	6.5	3.8
Li <sub>2</sub> O	2.2	2.5	2.7	2.7	2.7	2.5
TiO <sub>2</sub>	4.0	4.0	4.1	4.1	4.0	4.0
ZrO <sub>2</sub>	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						2.0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					2.0	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0
熔融温度(°C)	1500	1500	1500	1500	1520	1520
核形成温度(°C)	720	715	720	710	715	720
結晶化温度(°C)	770	760	760	760	765	770
線熱膨張係数 (10 <sup>-7</sup> /°C) (100~300°C)	25	19	16	15	15	17
80%光線透過波 長 (nm)	460	540	535	510	510	530
熔融性	○	○	○	○	○	○
Li イオン溶出量 (μg/Disk)	0.20	0.21	0.26	0.25	0.24	0.22
Li イオン溶出量 (μg/cm <sup>2</sup> )	0.0030	0.0031	0.0038	0.0037	0.0035	0.0033

【 0 0 3 9 】



【表 4】

比較例 No. 組成 質量(%)	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
SiO <sub>2</sub>	67.7	68.5	58.8	63.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.9	18.6	20.4	17.8
MgO	1.1	2.2	5.0	4.2
SrO				
BaO	0.9	1.2		
CaO				
ZnO	1.6		6.8	5.7
Li <sub>2</sub> O	3.5	3.0		
TiO <sub>2</sub>	3.0	3.9	3.0	5.0
ZrO <sub>2</sub>	2.0	2.0	5.0	3.0
Na <sub>2</sub> O	0.2			
K <sub>2</sub> O	0.2			
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	0.6		0.5
熔融温度(°C)	1650	1650	1600	1625
核形成温度(°C)	700	700	700	700
結晶化温度(°C)	750	750	750	750
線熱膨張係数 (10 <sup>-7</sup> /°C) (100~300°C)	-0.9	-0.9	37.1	33.7
熔融性	×	×	×	×
Li イオン溶出量 (μg/Disk)	0.39	0.34	0.00	0.00
Li イオン溶出量 (μg/cm <sup>2</sup> )	0.0057	0.0050	0.0000	0.0000

【 0 0 4 0 】

【表 5】

評価項目 \ 実施例		5	1 2	2
熱的性質	熱膨張係数( $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) (30~500 $^{\circ}\text{C}$ )	1 7	2 0	2 2
	転移点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	710	761	700
	屈伏点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	826	834	820
機械的性質	比重	2.80	2.71	2.82
	ヤング率 (GPa)	97.6	96.2	99.0
	剛性率 (GPa)	38.0	38.6	35.1
	ポアソン比	0.265	0.247	0.270
	ヌーブ硬度 Hk	680	620	720
	ピッカース硬度 Hv	730	660	780
	摩耗度 Aa	55	51	48
光学的性質	屈折率 nd	1.5854	1.5711	1.5871
	アッベ数 vd	51.2	50.6	51.5
化学的性質	耐水性 (粉末法)	0.03	0.0	0.02
	耐酸性 (粉末法)	0.04	0.04	0.05
	耐アルカリ性 (粉末法)	0.09	0.10	0.12
電氣的性質	誘電正接 ( $\times 10^{-3}$ )	25 $^{\circ}\text{C}$	2.5	2.1
		200 $^{\circ}\text{C}$	1.5	0.9
	誘電率 (1MHz)	25 $^{\circ}\text{C}$	8.8	9.6
		200 $^{\circ}\text{C}$	28.0	31.0
	体積抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	25 $^{\circ}\text{C}$	$6.2 \times 10^{13}$	$3.8 \times 10^{13}$
		200 $^{\circ}\text{C}$	$8.1 \times 10^8$	$4.8 \times 10^8$

## 【0041】

なお、表記の実施例の原ガラスに対し、680~730 $^{\circ}\text{C} \times 2 \sim 10$ 時間の核形成熱処理を与えた後、740~790 $^{\circ}\text{C} \times 2 \sim 10$ 時間の結晶化熱処理を適宜施すことによって線熱膨張係数( $\alpha$ )が $10 \times 10^{-7} \sim 35 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内の種々の結晶化ガラスを得ることができる。そして、X線回折の結果、これらの実施例及び比較例1、2の結晶化ガラスは、いずれも主結晶として $\beta$ -石英固溶体を有していた。また、比較例3、4の結晶化ガラスの主結晶相は、ガーナイト( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ )であった。

## 【0042】

## 【発明の効果】

以上、述べたとおり、本発明の低膨張透明結晶化ガラスは、( $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ )成分

を核形成剤とした $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系組成に所定量のRO成分および $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 等を導入し、原ガラスの熔融清澄性が飛躍的に向上し、前記所定の低い線熱膨張係数を有するとともに、機械的強度に優れ、且つ加工性に優れ、透明性に優れ、光学的均質性も一段と優れている。これは、光学部品材料、基板材料、各種電子材料はもちろんのこと、通常、シリコンや合成石英等が用いられるダミーウェハ（集積回路製造の拡散工程や減圧CVD工程などにおいて炉内のガスの流れや温度の均一性を保つために用いられるもの）にも代替材として、好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 比較的低温の熔融温度で得られ、線熱膨張係数が  $+10 \times 10^{-7} \sim +35 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  の範囲の低膨張透明結晶化ガラスを得る。

【解決手段】 80% 光線透過波長が 600nm 以下であり、主結晶として  $\beta$ -石英固溶体を含有し、酸化物基準の質量%で、 $\text{SiO}_2$  50~65%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  20~30%、 $\text{MgO}$  0.5~2%、 $\text{CaO}$  0.5~2%、 $\text{SrO}$  0~10%、 $\text{BaO}$  1~5%、 $\text{ZnO}$  0.5~15%、 $\text{Li}_2\text{O}$  1.5~3.5%、 $\text{TiO}_2$  3~6%、 $\text{ZrO}_2$  1~5%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0~5%、 $\text{La}_2\text{O}_3$  0~5%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  0~5%、 $\text{As}_2\text{O}_3$  および/または  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0~2% の組成を含有することを特徴とする、低膨張透明結晶化ガラス。

【選択図】 なし

特 2000-206914

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-206914
受付番号	50000858648
書類名	特許願
担当官	東海 明美 7069
作成日	平成12年 7月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 7月 7日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000128784]

1. 変更年月日 1990年 8月15日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号

氏 名 株式会社オハラ